

<報文>酸処理によるチタンスラグの高品位化について

著者	矢沢 彬, 佐藤 武彦, 山本 哲也, 五十嵐 三郎
雑誌名	東北大学選鉱製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	28
号	1
ページ	85-96
発行年	1972-11-15
URL	http://hdl.handle.net/10097/32653

酸処理によるチタンスラグの高品位化について

矢 沢 彬* 佐藤 武彦** 山本 哲也*** 五十嵐三郎***

Up-grading of Titanium Slag by Acid Leaching Process. By Akira YAZAWA, Takehiko SATO, Tetsuya YAMAMOTO and Saburo IGARASHI.

Acid leaching process was investigated for titanium slag to obtain the up-graded material which is available as substitute material for rutile. Dilute sulfuric acid solution of about 1 per cent was successfully used at 70 to 90°C to eliminate sulfur as hydrogen sulfide. Considerable parts of iron, silicon and manganese were also extracted, and as the results, grade of titanium oxide increased by 3 to 5 per cent to reach more than 95 per cent. Slight oxidation of slag particles were found to retard the dissolution reaction of impurities considerably. Under the optimum condition, the acid treated slag contained less than 0.02 per cent sulfur, which may be enough available as the constituent of welding flux.

The micro structure of slag was investigated with electron probe micro analyzer, and the composition of the following constituents was established: i) titanium oxide phase; ii) metallic iron phase; iii) sulfide phase composed of MnS and FeS; and iv) silico-manganese titanate. In the acid leaching process, sulfide and metallic iron phases seemed to be dissolved easily. Based upon the available phase diagram, the behavior of sulfide and silicate during cooling process of molten slag was discussed. The applicability of magnetic separation process was also discussed based upon the experimental results.

(Received June 23, 1972)

1. は じ め に

チタン工業の原料はルチル鉱 (TiO_2) とイルメナイト鉱 (FeTiO_3) に大別され、これが結局、顔料用酸化チタン、金属チタン、溶接棒用フラックスの3つの用途に向けられている。量的には世界年産約 150 万 t の顔料用酸化チタンがもっとも多く、このうち 135 万 t がいわゆる硫酸法で、約 300 万 t のイルメナイトを原料としているが、最近とくに公害対策が問題となっており、酸消費の少ない高品位原料を硫酸処理することが望まれている。のこり 15 万 t の酸化チタンは公害対策にも強いといわれる塩素法で造られているが、原料として必須のルチル鉱の供給に限度があり、この代替品が強く望まれている。金属チタンの世界産額は未だ 4 万 t 程度であるが、原料はルチル鉱、一部チタンスラグが用いられている。溶接棒用フラックスにはルチル、イルメナイト共に用いられるが、約 12 万 t のルチル鉱が消費されている¹⁾。

ところがルチル鉱は需要の増大に反し、資源的には涸渇傾向にあり、最近は価格上昇が著しく、安価なルチル鉱代替品の大量供給が、資源的にも公害対策上からも強く望まれており、資源の豊富なイルメナイトを脱鉄、高品位化（いわゆるグレードアップ）し、ルチル代替品とすることが、チタン工業の死命を制する緊急かつ重要な問題となっている。イルメナイトのグレードアップには各種の方法が提案されているが、大量の製品を安価に、しかも公害問題なしに供給できる方法として、イルメナイトを電気炉で熔融還元製錬して、銑鉄を造りながらチタン分をスラグとして濃縮する方法が、従来かなりの実績もあり、当面もっとも有力な方法の一つと考えられている。ところが

選鉱製錬研究所報告 第 607 号、昭和 47 年度日本鉱業会春季大会にて発表

* 東北大学選鉱製錬研究所

** 株式会社富士通研究所、元東北大学選鉱製錬研究所

*** 北越メタル株式会社

1) 杉山周三：チタニウムジルコニウム、18(1970)、218.

チタンスラグは一般に他の方法によるグレードアップ品にくらべ、不純物量が多いことが欠点とされ、とくに溶接棒用フラックスとしてはイオウの高いのが致命的となっている。そこで著者らは現在生産されているチタンスラグを溶接棒フラックス用、流動塩化炉用として一層好適な原料とするべく、脱硫と高品位化を試み、さらに基本となるチタンスラグの組織を検討した。

2. 実験方法

実験に用いた試料は北越メタル株式会社でマレー産イルメナイトを原料として電気炉で還元製錬し、得られたチタンスラグを放冷凝固させたのち粉碎したもので、第1表に二、三の試料につき組成例を示す。

第1表 原料スラグ組成 (%)

記号	粒度 (mesh)	SiO ₂	TiO ₂	FeO	MnO	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅	S
C	40~60	1.90	92.33	3.84	3.93	1.30	0.25	0.22	0.044	0.08	0.323
F	120~150	1.70	94.59	2.34	3.99	2.00	0.21	0.25	0.039	0.08	0.272
U	-200	1.84	92.66	2.51	4.40	2.00	0.20	0.27	0.044	0.10	0.427
H		1.40	96.16	1.56	3.43	2.90	0.19	0.27	0.056	0.07	0.394

慣例にしたがいこの表では各金属の分析値をそれぞれ上記のような形の酸化物として計算し示してあるが、強還元性の下に造られたチタンスラグは必ずしもこのような形とは限らない。主成分のチタン酸化物も還元の進んだ TiO₂-Ti₂O₃ 混合物といった形であり、また後述するように鉄は大部分金属状態で存在するなどの事情もあり、上表のような表示をすると合計量は100%を越すことになる。

実験にあたってはこのような粉末試料 11g を 200cc ビーカーにとり、100cc の酸溶液を加え、マグネチックスターラーで攪拌しながら一定温度で所定時間浸出し、濾過洗浄して残ったスラグ試料を化学分析した。浸出中はかなり硫化水素臭がして硫化物の溶解反応が活発なことが察せられた。実験結果を解析し、さらにより良いスラグを製造する条件を探るためには、問題となる不純物の存在形態を追究することが不可欠なので、顕微鏡、X線マイクロアナライザーなどにより組織を検討した。

3. 浸出実験の結果

3.1 各種溶媒の効果

まず予備実験として各種浸出溶媒の効果をみるため、上記Uなる試料 11g を各 100cc の溶媒で、25°C で 1hr 浸出した。後述するようにこのUは脱硫のあまり進まぬ試料であったが、得られたスラグの分析結果は第2表のとおりである。

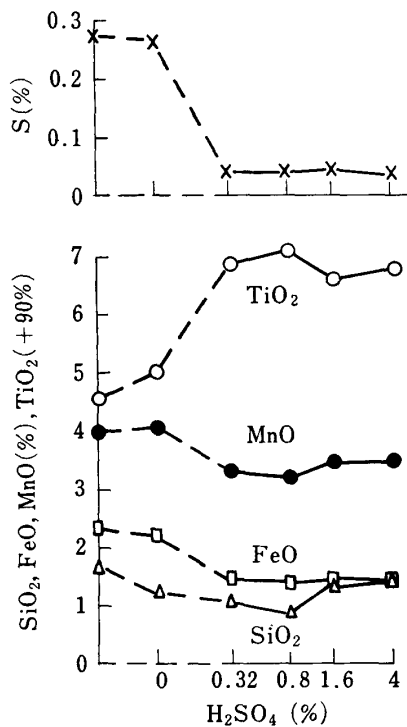
第2表 各種溶媒による浸出試験結果 (%)

浸出溶媒	SiO ₂	TiO ₂	FeO	MnO	S	減量 (g)
水	1.76	92.88	2.56	4.57	0.348	0
0.32% H ₂ SO ₄	1.74	94.83	1.93	3.48	0.109	—
1.6% H ₂ SO ₄	1.46	95.71	1.49	3.36	0.109	0.60
4% H ₂ SO ₄	1.44	95.38	1.49	3.52	0.134	0.63
16% H ₂ SO ₄	1.34	95.91	1.47	3.39	0.118	0.55
HCl (2:98)	1.72	95.17	1.68	3.44	0.136	0.63
HNO ₃ (2:98)	1.56	95.38	1.62	3.44	0.112	0.59
2% H ₃ PO ₄	1.67	95.07	1.95	3.68	0.132	—
NaOH (4g/100cc)	2.06	92.29	2.61	4.68	0.297	0.29

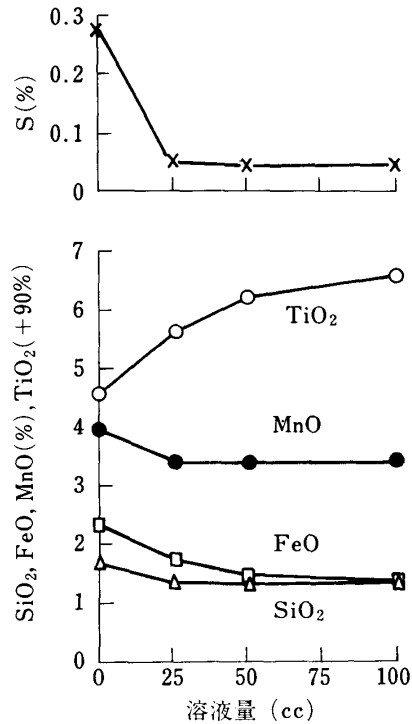
減量は濾過洗浄時の逸出も多少ありあまり正確なものではない。U以外の試料についても同様の実験をしたが、いずれの場合も H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , H_3PO_4 はSを除去し, Si, Fe, Mn を多少減らし, チタン品位を上げることに於いてはほぼ同様の効果があるが, NaOH は効果的でない。このような結果から以後もっとも実用上便利と思われる H_2SO_4 について実験を行なった。

3.2 浸出条件の影響

硫酸溶液の濃度, 溶液量, 浸出の時間, 温度などの影響を調査した。まずFなる試料 11g を 25°C で各濃度の硫酸溶液 100cc を用い 1 hr 攪拌浸出した場合の結果を第1図に示す。便宜上横軸の硫酸濃度は対数目盛で表わし, 原鉱および単なる水浸出の場合の分析値と対比して示してある。第2表でも硫酸濃度の影響はうかがうことができ, このほか多くの試料について試験しているが, いずれの場合も酸濃度はとくに影響なく, 上記条件の場合イオウは 0.32% H_2SO_4 以後一定であり, Mn, Fe, Si なども 0.8% 以上のデータはほぼ一定値とみてよい。このように稀薄な酸で処理することにより, かなりの不純物を除きチタン品位を向上させることは注目すべきことと思われる。



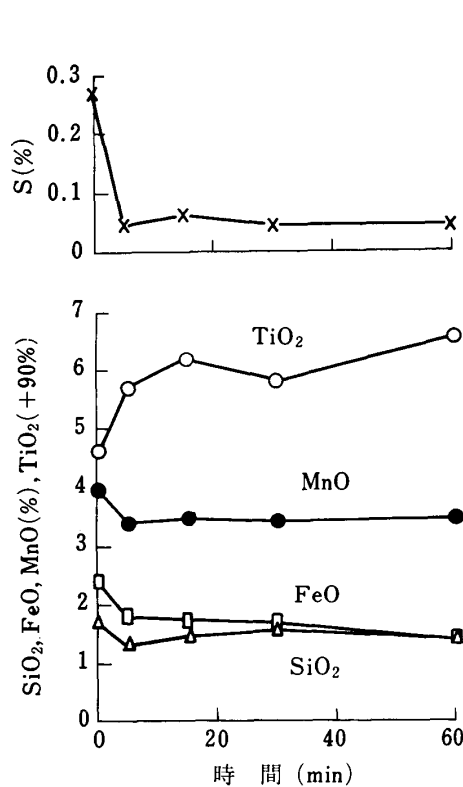
第1図 硫酸濃度の影響
(試料 F, 25°C)



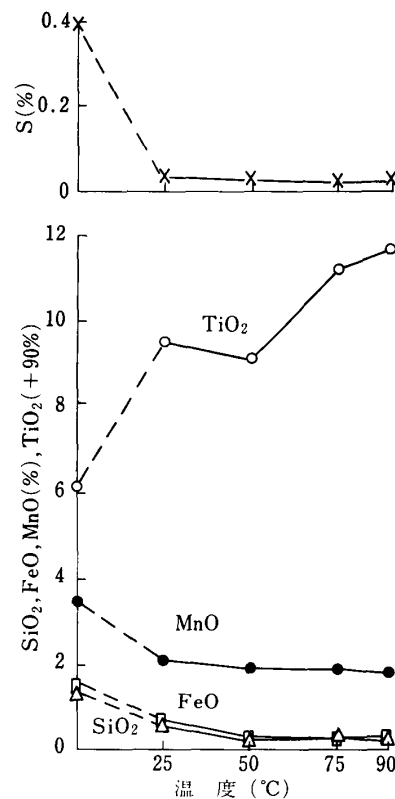
第2図 溶液量の影響
(試料 F, 25°C , 1.6% H_2SO_4)

つぎにFなる試料 11g を 1.6% H_2SO_4 溶液 25, 50, 100cc と液量を変化させ 25°C で 1 hr 浸出した場合の結果を第2図に, 同じく 1.6% H_2SO_4 溶液 100cc により 25°C で 5, 15, 30, 60分と浸出時間を変化させた場合の結果を第3図に示した。液量は 50cc 以後あまり変化はなく, 時間も 5分以後のデータはほぼ一定とみられ酸処理による高品位化反応がきわめて容易に進むことがみとめられた。

第4図に浸出温度の影響を示す。Hなる試料 11g を 4% H_2SO_4 100cc により 1 hr, 25° , 50° , 75° , 90°C にて浸出した結果で, 温度の影響はかなり顕著であり, S, Si, Fe 含量が相当低下し, チタン品位の上昇は著しい。 90°C 浸出のものはイオウ含量 0.022%, TiO_2 品位は 102% 近くに達している。他の試料についても同様な傾向を得た。



第3図 浸出時間の影響
(試料 F, 25°C, 1.6% H₂SO₄)



第4図 温度の影響
(試料 H, 4% H₂SO₄)

3.3 原料チタンスラグの性状による影響

同一種類のチタンスラグで粒度の異なるものについて 11g の試料を 0.8~1.6% H₂SO₄ 溶液 100cc で 25°C において 1 hr 浸出した場合の結果は第3表のとおりである。

第3表 粒度の影響

試料記号	粒度 (mesh)	SiO ₂	TiO ₂	FeO	MnO	S
C	40~60	0.78	96.53	1.60	3.22	0.035
M	80~100	0.82	96.82	1.44	3.28	0.035
F	120~150	0.88	97.03	1.38	3.23	0.038
U	-200	1.46	95.71	1.49	3.36	0.109

この他の試料についても実験しているが、結果はほぼ同様な傾向で、細粒の方が良好な結果が得られるであろうという事前の予想に反し、40~150mesh 間では変化はないが、微粉末の U が SiO₂, S と相当多量に残存する。この理由として微粉末試料は最初の Mn, S 含量が高いことも関係があるかも知れないが、むしろ試料の自然酸化が関係ありそうに思われる。

ところで溶接棒フラックス用のチタンスラグとしてはイオウ含量 0.02% 以下が望まれているが、上記の結果ではややそのレベルには及ばない。そこでチタンスラグ製造時の素材、とくに炭材中のイオウに留意し、チタンスラグの最初のイオウ含量を低下させることと浸出後の試料を再磨鉱し再浸出することにより徹底的な脱硫をはかってみた。実験例を原料スラグ組成と対比して示すと第4表のとおりである。なおこの際の浸出はすべて 0.8% H₂SO₄ を用い 75°C で行なった。

表からわかるように最初のイオウ含量を下げ、磨鉱しながら高温浸出を行なえばイオウ含量がきわめて低い高品位のチタンスラグが得られることは明らかである。著者らの実験した範囲では R な

第4表 低イオウスラグの浸出と再磨鉢の効果(%)

試料記号	粒度(mesh)	処 理 法	SiO ₂	TiO ₂	FeO	MnO	S
R	40~60	原料スラグ	0.94	97.94	1.89	3.89	0.074
		一次浸出	0.70	99.92	0.64	3.26	0.017
		磨鉢再浸出	0.48	101.14	0.28	3.16	0.010
S	-200	原料スラグ	1.84	92.54	3.26	4.87	0.083
		一次浸出	1.34	95.45	1.72	4.07	0.027
		磨鉢再浸出	0.92	96.87	1.54	3.67	0.016

る試料に対し最低イオウ含量は0.006%に達しており、前記C, M, Fなどの試料に対しても、この方法ではば0.02% Sの目標に達することができた。

なお空气中で焙焼した試料につき浸出すれば良好な脱硫が実現されるかもしれぬと考え試験を行なったが、必ずしも良い結果は得られなかった。

4. チタンスラグの組織について

以上のような実験結果を理解し、チタンスラグの還元製錬による製造および高品位化の条件を考えてゆく上には、チタンスラグの組織を調べ、各不純物の存在状態を知っておくことが基本になる。そこで前記Cなる試料につき光学顕微鏡とEPMAによる調査を行なった。導電性をもたせるために金属銅の混入した樹脂により試料を埋込み、常法により研磨した。使用したアナライザは日立XMA 5B型で加速電圧30kV、試料電流0.01 μ A、ビーム大きさ1.5~2 μ 、分光結晶としてLiF, ADP, LAP, Pb-Sを用いた。定量方法は線分析、点分析によるcounting法で、標準試料として各純金属、イオウについてはCu₂S, FeS₂を用い、純TiO₂、イルメナイトなども参照使用した。得られた分析値(相対強度値)の補正としてはBirksの質量吸収係数を用い、Philibert流の吸収補正式を適用し、またCastaing流の蛍光励起補正式を必要に応じ使用した。

写真1はスラグ粒子の顕微鏡組織を示す。左上、右上隅は埋込樹脂部分で、それと粒子の間には導電用の金属銅が白ばく見えている。写真2はこの組織に対応する反射電子像(RE)、および各元素の特性X線像をまとめて示したものである。特性X線像の中にはそれぞれ白色水平線の位置に対応するライン分析値のチャートが描かれている。これらを総合的に対比してみると、チタンスラグの組織として次の4つの相をまず認識することができる。

- i) いちばん大きな面積を占める灰色均質相。特性X線像からチタン酸化物相とわかる。
- ii) 白色に輝く相。特性X線像から極端に鉄に富んだ相であることがわかる。



写真1 チタンスラグ粒の顕微鏡組織(×600)

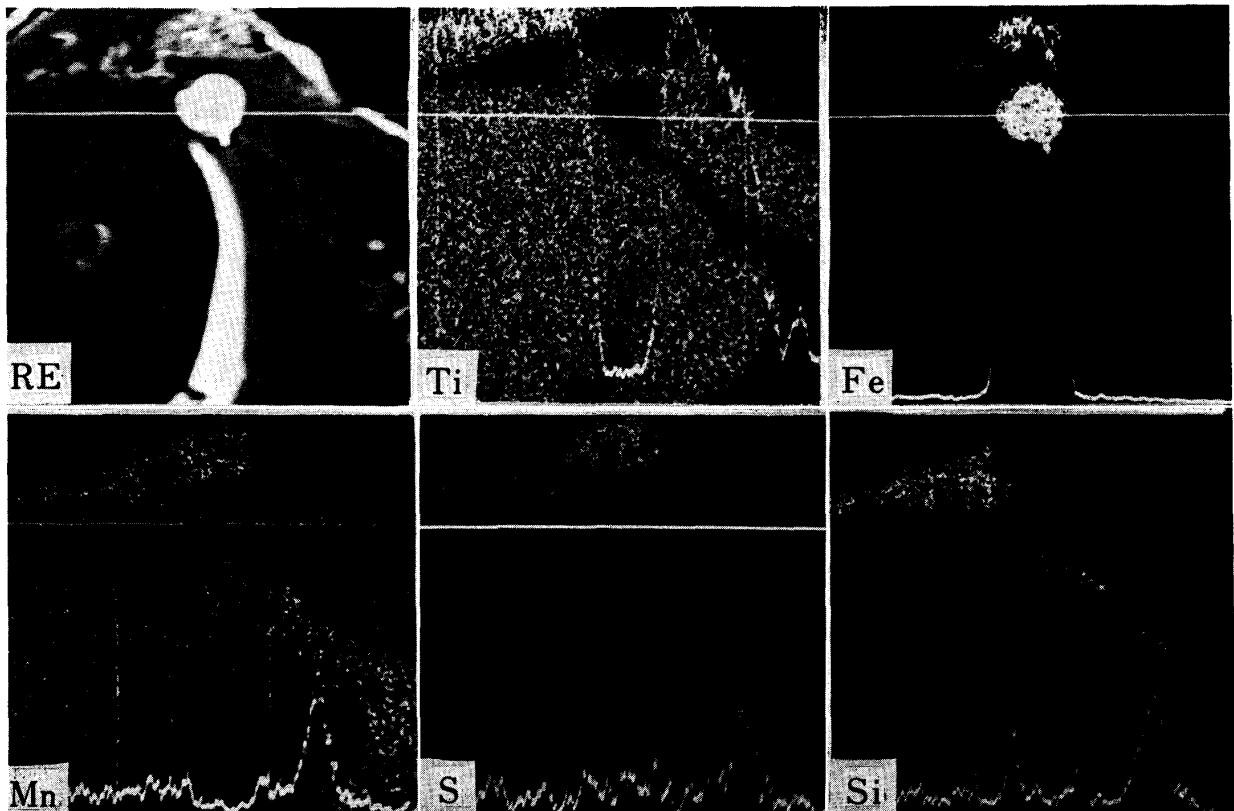


写真2 EPMAによる反射電子像と特性X線像(×360)

- iii) やや黄緑色を帯びた灰色の相(金属鉄の直上にみられる). MnとSが濃縮していることがわかる.
- iv) 赤紫色を帯びたMn, Siに富む部分(写真1で斜めに走っている灰黒色部分).
- i) がチタン酸化物相であることは疑いが無く, 他の元素の含量が少ないことが注目される. ii) は金属鉄でこれも他種成分の存在は少ない. iii) は硫化マンガンを主体とする相で, この写真のように大きな形で存在することはむしろ稀れであるが写真1にもみられるように小さな形でiv)の相の中に散在するほか, しばしば金属鉄の相の外縁部にも存在する. iv) はMn, Siに富み酸素も多いことからマンガンシリケートを含む相であることがわかる. これらの相の相対強度をライン分析値のチャートから知り, 補正を施して組成を求めるとおよそ第5表のようになる.

第5表 EPMAによるチタンスラグの定量解析結果(%)

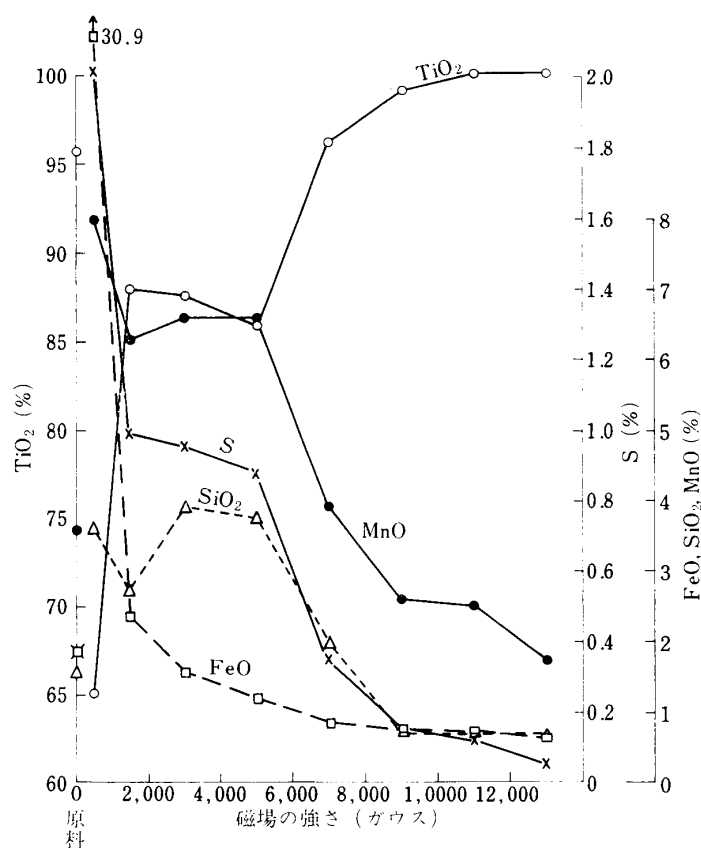
	Ti	(TiO ₂)	Fe	Mn	Al	Si	Ca	S
i) TiO ₂ 相	58~62	(97~103.5)	0~0.8	1~1.5	0.3~0.8	0	0~0.2	0
ii) 金属相	1~3		92~95	0.1~0.5	0	0.05	0	0.05
iii) 硫化物相	4~6		~16	~44		~1.3	0~3	~30
iv) シリケート相	33~34	(55~57)	0	15~17	2~8	~16	0.1~1.4	0~0.1

このような解析法の宿命としてどうしても定量的な精度は高いとはいえず, とくに微量共存物質の数値の信頼性には限度があるが, およその傾向を察することはできる. i) のチタン酸化物相は不純物量がかかなり低く固溶物質はあまり多くないことを示している. 金属相にはSiが存在することを予期したが上表にみるようにほとんどなく, むしろ純鉄に近い. 他の相の存在量と其中的鉄含量とから推してチタンスラグ中の鉄の大部分は金属鉄として存在することが察せられる. 硫化物相はMnSが主体であり, イオウの大部分はMnS-FeS複合硫化物として存在していることにな

り、他の相中にはほとんど無い。シリケート相は上表の諸金属をそのまま酸化物として計算すると合計量は100%を越えてしまうので、分析値ならびに存在状態についてなお検討が必要であるが、チタンマンガン複合ケイ酸塩を主体とするものと考えてよいようで、チタン分が多いのでむしろシリコンマンガン複合チタン酸塩という方が妥当かも知れない。

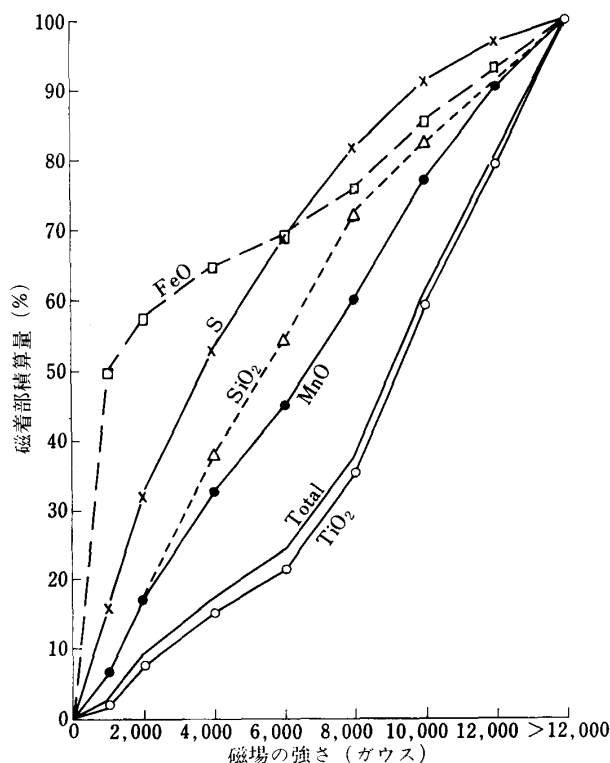
5. 磁選分離の可能性

スラグ組織の調査の結果、鉄の大部分は金属状態で析出しており、また MnS-FeS を主成分とする硫化物相は鉄のまわりおよびシリケートチタネート相の中に認められた。したがって粉碎スラグを磁選することにより金属鉄や硫化物を除去し、高品位化することも考えられる。そこで150~200meshのチタンスラグに対しFrantz等磁力磁選試験機を傾斜角 30° 、ねじれ角 15° の状態を用い、漸次磁場の強さを変えて磁着部試料を得、それぞれ化学分析を行なった。結果を第5図に示す。左端の縦軸上の点は原料組成を示すが、これにくらべ0~1000 Gaussの間で採取した最初の試料が著しく不純物含量、とくに鉄が高い*。これは明らかに弱い磁場の下でも金属鉄が分離され、これに他の不純物が伴っている結果であり、対照的に TiO_2 が著しく低い。そのあと4000 GaussあたりをピークとしてS, MnO , SiO_2 がよく除かれることが知られる。試料粒度が粗くなるとこのピークは右(強磁場側)にずれるが、傾向としては全く同様である。おそらく磁性をもつ MnS-FeS 系硫化物が、前述のとおりシリケートチタネート相中に散在しているために、S, Mn, Siの高い磁着物が得られるものと思われる。10000 Gauss以上になると TiO_2 品位は100%を越し、他の不純物は相当低く、Sも0.05~0.1%程度になるが、酸浸出には及ばない。



第5図 種々の磁場の強さにおける磁着物の組成

* 鉄の大部分は金属状態と思われるが、第5, 6図でも他の図と同様FeOという慣例的な表示法を用いた。



第6図 磁場の強さを漸増させた場合の各成分の積算磁着量

このような分析値を各段階での磁着物量と組合わせ、磁場の強さによる積算回収量を計算してみると、第6図のようになる。これから不純物の優先分離性はかなり良好であることがうかがわれ、たとえば全量の25%を磁着部として除いてやればFe, Si, Mn, Sの除去率はそれぞれ70, 55, 45, 70%程度になることがわかる。

慎重に条件を選べばより良い結果も期待できるので、磁選法もチタンスラグのグレードアップ手段として考えられるが、酸浸出ほどの効果が望み難いことと、磁着部の処理とが問題になろう。またこの磁選試験の結果は上に述べたスラグ組織に対する検討結果が正しいことの傍証にもなっている。

6. 考 察

6.1 品質の比較について

以上の結果を検討してみるとチタンスラグは簡単な酸処理によりかなり高品位化することができ、溶接棒フラックス用、金属チタン用、塩素法酸化チタン用としてルチル鉱にも劣らぬほどの原料とすることができる。例を挙げて浸出によって得たスラグ組成を、ルチル鉱や他の方法によるグレードアップ品とくらべてみると第6表のようになる。イに示すチタンスラグTを酸処理した場合の完全分析がロであり、ハは第4表のデータの再録、ニは天然ルチルの組成例で、ホ〜チはイルメナイトからのグレードアップ品の組成例²⁾である。こうして較べてみると、酸処理により高品位化されたスラグはチタン品位が高く他のグレードアップ品にくらべ優るとも劣るものではなく、チタン分57~60% (TiO₂換算95~100%)、Sが0.02%以下のスラグの工業的生産は難しいことではない。往々にして、チタンスラグは低級酸化物にまで還元されているので、TiO₂として表現すると過大になり割引いて考えなければならないと言われるが、これは酸素分が不足してその分だけ

2) 杉山周三：チタニウムジルコニウム，18 (1970)，271.

第6表 各種グレードアップ品の比較 (%)

	TiO ₂	Ti	Fe	ZrO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅	P	CaO	MgO	S
イ. 原料チタンスラグT	93.61	56.81	1.60		2.18	3.0	3.60	0.06	0.11	0.004	0.27	0.21	0.400
ロ. 酸処理スラグT	96.87	58.17	0.70		1.40	2.4	3.28	0.06	0.12	0.004	0.18	0.21	0.020
ハ. R. 再磨鉢浸出	101.14	60.73	0.22		0.48		3.16						0.010
ニ. オーストラリア産ルチル	96.2	57.77	0.26	0.76	0.80	0.19	0.005	0.18	0.61	0.002	0.03	0.02	0.02
ホ. Gulf Chem & Metall	92.00	55.25	3.89		1.00	0.34		0.05	0.04	0.04		0.02	
ヘ. Chlorine Tech.	95.17	57.15	0.44		1.89	1.68	0.03	0.06	0.00	0.026	0.00	0.24	
ト. 石原産業	96.77	58.11	0.79	0.18	0.41	0.34	0.01	0.06	0.10		0.04	0.10	
チ. Western Titanium	93.60	56.21	3.24	0.05	0.88	1.38	1.81	0.17	0.20	0.013	0.04	0.26	0.17

Fe, Si, Mn, Al など不純物金属で埋め合わされているのであって、チタン分としてはそのまま比較が可能である。還元が進んでいることは還元塩化炉の原料と考える場合にはむしろ好ましい条件といえよう。それにしても高品位チタンスラグの組成を表わすのに慣例となっている TiO₂, FeO という表示法は実情にそぐわないものであり、チタン、鉄分は上表のように Ti, Fe として示しておく方が妥当なように思われる。

チタンスラグの酸処理にあたっては第5表 ii) の金属鉄相と iii) の硫化物相はきわめて容易に浸出除去されると考えられる。しかし MnO, Al₂O₃, SiO₂ など品位低下の主因になる成分が濃縮している iv) の相は残存すると思われるので、なんらかの方法によりこの相を除去するか、あるいはこれら不純物の少ないイルメナイトからスラグを造れば、より高度の高品位化を実現させることができよう。

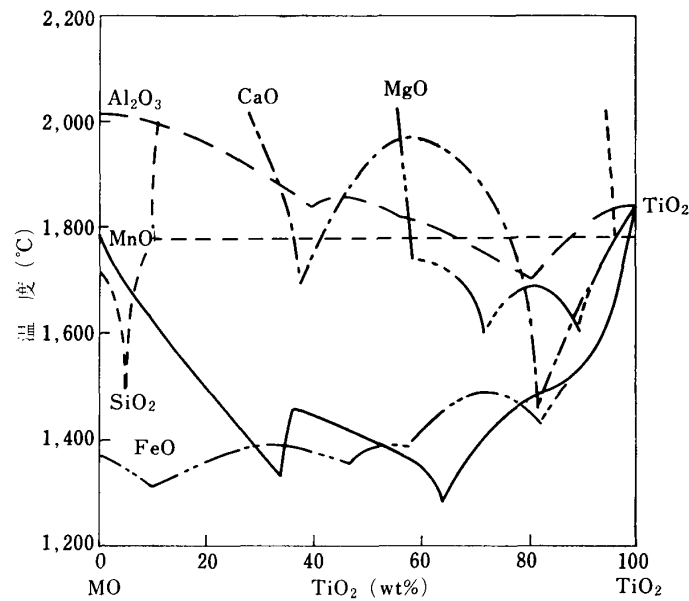
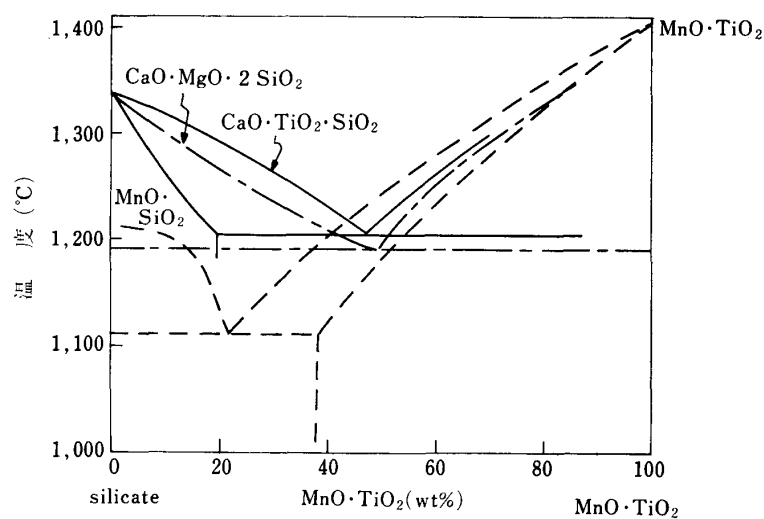
6.2 酸化による不動態化

酸処理をすると他の不純物とともに常にかかなりの程度 Si が減少することが認められたが、その機構は必ずしも明らかでない。もし SiO₂ の形になっているとすれば1%前後の稀硫酸で溶かすことは不可能と思われるので、やはりなんらかの形で存在している金属状の Si が溶け去っていると考えべきであろう。このことは逆にスラグ中の金属質が酸化物に変わると除去困難になるであろうという推定をさせることになる。事実、焙焼酸化した試料は Si, Fe ともに除去が進まない。また第3表に関連して説明したように、微粉末試料の浸出成績が良くない場合があったことは、試料の自然酸化による不動態化と推測される。同一試料でも酸溶性には経時変化があるようで、粉末にして長時間経ったものは浸出成績が低下する傾向をしばしば経験した。第1図の浸出試験でも、1.6, 4% H₂SO₄ による実験は 0.32, 0.8% H₂SO₄ によるものよりあとに行なったもので、Si の浸出が悪いのが目立っている。このようなわけで、酸処理による高品位化を効果的に行なうには、破碎し粉末としたら直ちに浸出することが重要であると思われる。

6.3 組織の状態図的検討

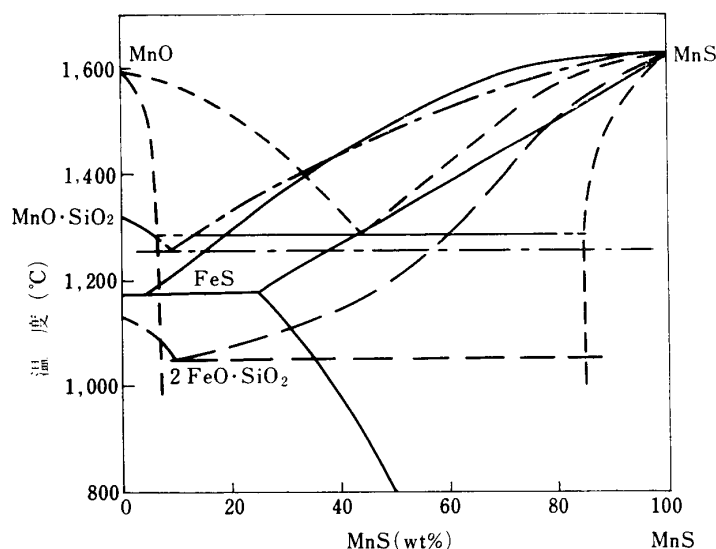
第5表に掲げた相のうち、チタン酸化物相と金属相はかなり純系に近く構成が比較的明らかであるから、ここではシリケート相と硫化物相につき状態図的に検討してみよう。関与する酸化物と TiO₂ との2元系の液相線³⁾をまとめて一括して示すと第7図のようになる。TiO₂-SiO₂ 系は2液分離系であるが、他のものは中間にチタネートを造り、TiO₂ 80%あたりに共晶点が存在する場合が多い。中でも TiO₂-MnO 系だけが約 65% TiO₂, 1290°C という比較的低い温度に MnO·TiO₂ と TiO₂ との共晶点を有することが注目される。TiO₂ と SiO₂ が分離傾向にあるので、第5表のシリケート相組成から判断して、この相はむしろ MnO·TiO₂ とシリケートとの固溶体ないし混合物とみることが妥当なように思われる。MnO·TiO₂ と他のシリケートとの2元状態図³⁾の利用できるものをまとめて第8図に示した。1100~1200°C というかなり低い共晶温度を有し、MnO·TiO₂

3) E.M. Levin, C.R. Robbins & H.F. McMurdie: *Phase Diagram for Ceramists*, 1964, 1969, Amer. Ceramic Soc.

第7図 TiO_2 と各種酸化物との2元系の液相線第8図 $\text{MnO} \cdot \text{TiO}_2$ と各シリケートとの間の状態図

側に相当広い固溶範囲の認められているものもあり、問題としている相がこの種チタネート、シリケートの複合固溶体ないし混合物であることは確実と思われる。なお第5表の分析値中には Al_2O_3 もある程度存在するが、 $\text{MnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 3元状態図をみると $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ に Al_2O_3 が若干入ったあたりには 1150°C 前後の共晶点が存在するので、これらが $\text{MnO} \cdot \text{TiO}_2$ と一緒になっているものとみられ、最低融点は 1100°C を切っている公算が強い。

他方硫化物相は $\text{MnS}-\text{FeS}$ を主成分とすると思われるので、第9図に MnS を一方の成分とし、 FeS , MnO , $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ などをもう一方の成分とする2元系³⁾の液相線を示した。他に $\text{MnS}-\text{FeO}-\text{MnO}-\text{SiO}_2$ に関する3元、4元系の研究も参考にしてみると、これら硫化物-酸化物共融体の最低融点はやはり 1100°C を切る程度であろう。写真1でみるように硫化物相がシリケート相中に析出しているのは、このような状態図からうなずけるところである。また硫化物相は金属鉄の外縁部に析出していることがしばしばある。本実験で用いたようなチタンスラグを製造する場合、共存する銑鉄中には0.3%前後のMn、0.2%程度のSを含むが、これが凝固に際し MnS

第9図 MnS と MnO, FeS, MnO·SiO₂, 2FeO·SiO₂ の間の状態図

として析出する。この現象は Fe-Mn-S 系に関する平衡論的研究により説明することができ、たとえば佐野らの実験⁴⁾によれば、1330°C で 15~18% Fe, 46~49% Mn, 35.5% S の硫化物は、ほぼ 0.3% Mn, 0.008% S の固体鉄と平衡することが報ぜられている。

以上の検討から、チタンスラグは熔融状態では懸垂金属鉄粒のほかは最初均一相であり、これが冷却に際しまず多量のチタン酸化物相が析出し、不純物分が漸次チタネートシリケート硫化物混合融体として濃縮される。そこから比較的融点の高い MnS 固溶体が析出し、のち不純物の存在割合により異なるであろうが、最終的には 1100°C 程度でチタネート・シリケート固溶体ないし共晶として凝固を完了するものと推定される。チタンスラグは易融成分を含むといわれることがあるのは多分この最終凝固物であろうと考えられる。

7. ま と め

チタン業界の緊急重要問題であるイルメナイトのグレードアップ法としては、チタンスラグの製造が当面もっとも有力、確実な方法といえるが、不純物量が多いことが難点とされている。現在のチタンスラグを溶接棒フラックス用、流動塩化炉用として好適な原料とするために、脱硫と不純物除去による高品位化を試み、簡単な稀硫酸による酸洗浸出により目的を達しうることを確かめた。アルカリ浸出はあまり効果がないが、HCl, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄ などの間には差は認められず、酸濃度も1%前後の稀硫酸で十分である。脱硫は硫化物の硫化水素発生型反応、 $MS + H_2SO_4 = MSO_4 + H_2S$ によっており、この際 Fe, Si, Mn などの一部も除去され、これに伴ない TiO₂ 品位も3~5%ほど上昇する。浸出濃度は高いほど効果的で、70~90°C が適当と思われる。粉碎や経時変化による試料の酸化は悪影響を及ぼすので、粉碎直後、あるいは粉碎しながらの浸出が望ましい。これらの条件に留意して処理を行えば、溶接棒フラックス用として要求される0.02% S のレベルは困難なく達成することができ、原料スラグのイオウが低ければ0.01% S 以下も可能である。

このような実験結果を理解し、より良いスラグを製造するためにチタンスラグの組織を EPMA により分析し、i) チタン酸化物相、ii) 金属鉄相、iii) 硫化物相、iv) シリケートチタネート相の4つから成ることを認めた。チタン酸化物相には不純物の固溶は比較的少なく、Ti-O 純系に近い。ii) の金属相は純鉄に近く、チタンスラグ中の鉄はこの形のものが多く、iii) の硫化物相は

4) 佐野信雄, 岩田瑞子, 細田秀人, 松下幸雄: 鉄と鋼, **57** (1971), 1984.

MnS-FeS 系で MnS を主体としており, これが金属鉄周辺とか, シリケートチタネート相の中に析出しており, 酸処理により分解溶出する. iv) のシリケートチタネート相は $\text{MnO} \cdot \text{TiO}_2$ とシリケートの共融体と考えられる. これら各相につき状態図的に検討してみると, チタンスラグ中の不純物による相の最低融点は 1100°C 前後と推定される. 磁選分離についても検討し, ある程度の効果は期待できるが, やはり酸洗処理がもっとも簡単確実であることを知った.

おわりにあたり磁選試験につきご指導いただいた当選鉱製錬研究所山本泰二講師, EPMA 試験にあたられた佐藤雄孝技官, 浸出試験に従事された千葉紀子さん, の熱心なご協力に深甚な謝意を捧げる. また研究の遂行上種々ご高配を賜った北越メタル株式会社の各位に感謝する次第である.